

# НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 544.31

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ ШПИНЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ ЦЕМЕНТОВ.

### Ч. 1. СУБСОЛИДУСНОЕ СТРОЕНИЕ АЛЮМИНАТНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ

© Д-р техн. наук Г.Н. Шабанова, канд. техн. наук А.Н. Корогодская

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,  
г. Харьков, Украина

Представлены результаты исследования субсолидусного строения трехкомпонентных алюминатных оксидных систем, являющихся основой получения специальных вяжущих материалов полифункционального назначения. Обоснован выбор областей систем, оптимальных с точки зрения получения неформованных огнеупорных материалов.

**Ключевые слова:** трехкомпонентная система, субсолидусное строение, термодинамический метод, твердофазные реакции.

The results of studies of the three-component aluminate oxide systems' subsolidus structure, which are the basis for production of binders multifunctional special purpose are presented. The choice of the areas of the systems, which are optimal in terms of getting unshaped refractory materials, was justified.

**Keywords:** three-component system, subsolidus structure, thermodynamic method, solid-state reactions.



Шабанова Г.Н.  
главный научный  
сотрудник



Корогодская А.Н.

Развитие новой техники, связанное с использованием высоких температур, требует новых, более эффективных огнеупорных материалов, в том числе огнеупорных цементов и бетонов на их основе.

В настоящее время наиболее распространенным огнеупорным вяжущим является высокоглиноземистый цемент. Однако данный вид цемента не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к футеровкам новых высокотемпературных агрегатов и установок. С этой точки зрения разработка новых составов вяжущих материалов специального назначения с комплексом заданных эксплуатационных характеристик (повышенной прочностью, огнеупорностью, стойкостью к воздействию агрессивных факторов) является актуальной проблемой, поскольку способствует расширению областей применения бетонов, торкрет-масс и сухих смесей, полученных на основе таких материалов [1–3].

Решить данную проблему возможно путем создания шпинельных цементов, минералогический состав которых характеризуется наличием алюмомагнезиальной шпинели ( $MgAl_2O_4$ ), а также алюминатов щелочноземельных элементов. Шпинельные цементы относятся к высокоогнеупорным, быстротвердеющим высокопрочным вяжущим.

Для целенаправленного синтеза вяжущих материалов специального назначения и прогнозирования их важнейших свойств необходимо учитывать предпочтительность протекания твердофазных реакций в многокомпонентных системах и устойчивость образующихся соединений, а также оптимальный режим протекания реакций.

Для целенаправленного синтеза вяжущих материалов специального назначения и прогнозирования их важнейших свойств необходимо учитывать предпочтительность протекания твердофазных реакций в многокомпонентных системах и устойчивость образующихся соединений, а также оптимальный режим протекания реакций.

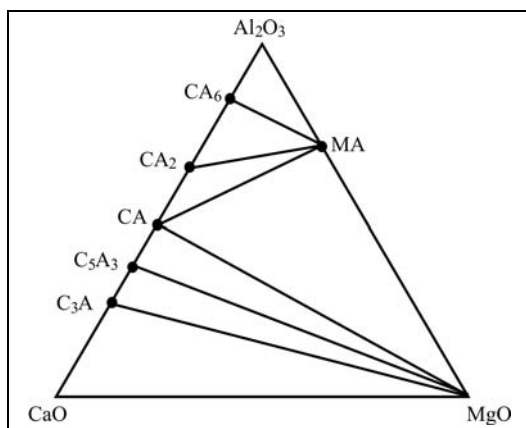
С этой точки зрения наиболее предпочтительным является термодинамический метод анализа, поскольку он позволяет теоретически осуществить решение вышеперечисленных задач путем использования сравнительно небольшого числа термических констант, участвующих в реакциях соединений и довольно простого математического аппарата [4].

Термодинамический метод исследования позволяет охватывать всю совокупность сложных явлений, происходящих при химических взаимодействиях и фазовых

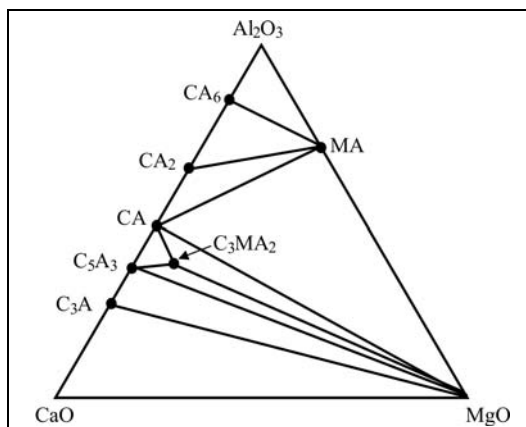
превращениях. Термодинамика занимается изучением равновесий, оставляя кинетике решение вопросов о том, каким путем они достигаются, с какой скоростью и каков механизм процесса. Термодинамический метод позволяет определять энергетическую возможность и направление протекания реакций и сопровождающие их тепловые изменения, позволяющие рассчитывать тепловые балансы процессов, а также предпочтительность реакций и устойчивость образующихся соединений, максимальные равновесные концентрации продуктов реакций и предельный их выход, пути подавления нежелательных реакций и устранения побочных продуктов, выбор оптимального режима протекания реакций (температуры, давления и концентрации реагирующих веществ). Для термодинамического анализа реакций необходимо знать лишь начальное состояние системы и условия, в которых она находится. Это намного облегчает оперирование термодинамическими представлениями.

Данная работа посвящена прогнозированию сосуществования в составе шпинельных цементов алюминатов щелочноземельных элементов, обладающих гидравлической активностью и высокими температурами плавления.

**Рис. 1.**  
Субсолидусное строение системы  $\text{CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3$



**Рис. 2.**  
Триангуляция системы  $\text{CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3$  с учетом стабильного соединения  $\text{Ca}_3\text{MgAl}_4\text{O}_{10}$



Сведения о сосуществующих двух- и трехфазных комбинациях в интервале температур ниже субсолидуса системы  $\text{CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3$  важны для прогнозирования рецептурно-технологических параметров синтеза глиноземистых, высокоглиноземистых и специальных цементов, технической керамики на основе алюмомагнезиальной шпинели, доломитовых огнеупоров, теплоизоляционных материалов на основе гексаалюмината кальция и неформованных масс на основе периклазового наполнителя.

Первые исследования системы  $\text{CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3$  [5] не отмечали наличия в ней тройных соединений. В монографии [6] приводится субсолидусное строение системы  $\text{CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3$  без тройных соединений (рис. 1) и указывается на возможное существование в ней метастабильного соединения состава  $\text{Ca}_7\text{MgAl}_{10}\text{O}_{23}$  и  $\text{Ca}_{25}\text{MgAl}_{34}\text{O}_{84}$  (или  $\text{Ca}_3\text{MgAl}_4\text{O}_{10}$ ). Отмечено также место локализации очень малого поля кристаллизации соединения  $\text{Ca}_3\text{MgAl}_4\text{O}_{10}$  и его соприкосновение с полями первичной кристаллизации  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ .

По данным работы [6], монокристалл  $\text{Ca}_3\text{MgAl}_4\text{O}_{10}$  характеризуется ромбической ячейкой кристаллической решетки с параметрами, нм:  $a_0 = 1,677$ ,  $b_0 = 1,072$ ,  $c_0 = 0,513$ ; координационное число 4; плотность  $2970 \text{ кг/м}^3$ ; молекулярный вес 412,47; молярный объем  $138,88 \text{ см}^3$ ; температура инконгруэнтного плавления  $1351^\circ\text{C}$ ; кристаллографические показатели: оптически отрицательный, двусосный,  $N_g = 1,678$  и  $N_p = 1,675$ .

В справочной литературе [7] приводится строение системы  $\text{CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3$  по Маджумдару с учетом наличия стабильного соединения  $\text{Ca}_3\text{MgAl}_4\text{O}_{10}$ , однако триангуляция системы не представлена. Триангуляция системы  $\text{CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3$  с учетом стабильного соединения  $\text{Ca}_3\text{MgAl}_4\text{O}_{10}$  опубликована позже в монографии [8] (рис. 2), а в книге [9] приводится общая диаграмма состояния системы.

Все указанные авторы указывают на однозначное существование конноды  $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{—MgAl}_2\text{O}_4$ , что предопределяет сосуществование указанных фаз в составах разрабатываемых модифицированных глиноземистых цементов.

Субсолидусные фазовые соотношения в системе  $\text{CaO—BaO—Al}_2\text{O}_3$  изучены Бризи С. и Аппендино-Монторзи А. [10] при температуре  $1250^\circ\text{C}$  (рис. 3).

Аггарвал П.С. с сотрудниками [11] изучили псевдосечение  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6\text{—Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  при

температуре 1300 °С, где были найдены беспрерывные кубические твердые растворы.

Было найдено тройное соединение  $\text{BaCa}_2\text{Al}_8\text{O}_{15}$ , стабильное до 1450 °С, сосуществующее с твердыми растворами типа  $(\text{Ca}, \text{Ba})\text{Al}_2\text{O}_4$ , в которых количество  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  изменяется в пределах с 6 до 15 мол. %.

Твердый раствор на основе  $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  может содержать  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  до 24 мол. %. Твердые растворы между гексаалюминатом кальция и гексаалюминатом бария не найдены. При температуре 1450 °С образуются твердые растворы на основе  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ , которые содержат до 7–8 мол. %  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ .

Лапиным В.В. [12] выполнено описание тройного соединения  $\text{CaBaAl}_4\text{O}_8$ , которое не было найдено Бризи С. и Аппендино-Монторзи А. Последние находили при соответствующем составе механическую смесь  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  и предполагали возможность появления этой тройной фазы в шлаке с более сложным строением последнего (наличие небольшого количества  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  и, особенно, фтора).

Кроме этого, следует отметить, что в шлаке это соединение выделялось из расплава при более высоких температурах. Массача Ф. [13] исследовал субсолидусные фазовые отношения при температуре 1400 °С (рис. 4).

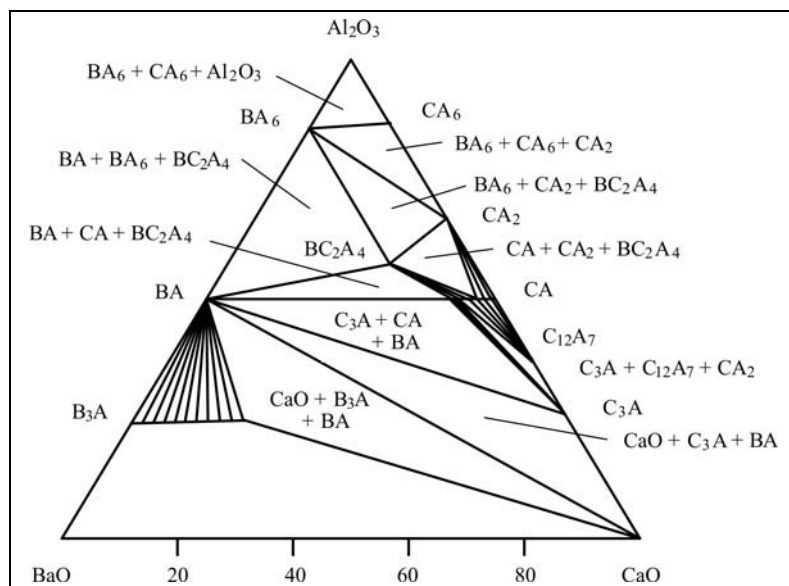
Он обнаружил ограниченные взаимные твердые растворы в  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ — $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ — $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ , а также на основе  $\text{Ca}_2\text{BaAl}_8\text{O}_{15}$ .

Аппендино П. [10] изучил систему в субсолидусной области при 1200 °С и обнаружил соединение  $\text{CaBa}_3\text{Al}_2\text{O}_7$  с узкой областью гомогенности. На основе  $\text{Ba}_4\text{Al}_2\text{O}_7$  и  $\text{Ba}_8\text{Al}_2\text{O}_{11}$  образуются ограниченные твердые растворы. Количество кальция, который входит в решетку первого соединения, составляет 10 ат. %, другого — 2,5 ат. %.

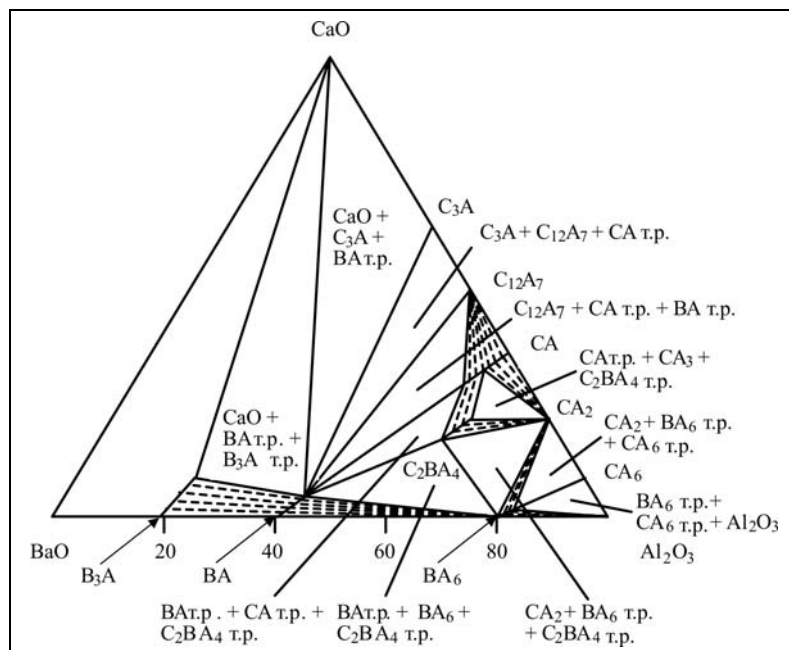
Как указывается данными авторами, сосуществование фаз  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  не подвергается сомнению, поэтому возможна разработка составов на основе композиций данного сечения.

Система  $\text{MgO}$ — $\text{BaO}$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$  изучена Гебельсом М. с сотрудниками [14, 15], исследовавшие фазовые равновесия при температуре 1800 °С в высокоглиноземистой области тройной системы, как показано на рис. 5.

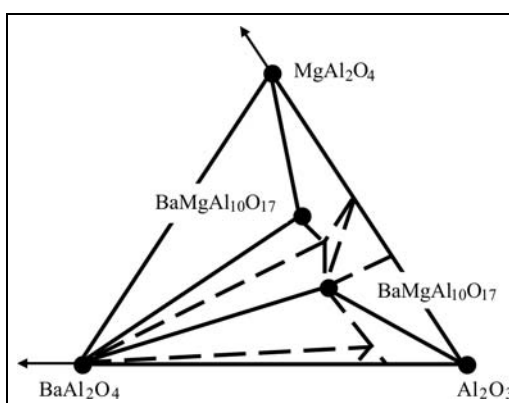
Установлено, что соединение  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$  является стабильным во всем исследуемом интервале температур. Авторами указано, что по своей кристаллографической структуре (пространственная группа  $R\bar{6}_3/mmc$ ) данное соединение аналогично  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$



**Рис. 3.** Субсолидусные фазовые отношения в системе  $\text{CaO}$ — $\text{BaO}$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$  (по Бризи и Аппендино-Монторзи)



**Рис. 4.** Субсолидусные фазовые отношения в системе  $\text{CaO}$ — $\text{BaO}$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$  при 1400 °С (по Массача)



**Рис. 5.** Высокоглиноземистая область трехкомпонентной системы  $\text{MgO}$ — $\text{BaO}$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$

Таблица 1. Термодинамические константы алюминатов щелочноземельных элементов

Соединение	$-\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль	Лит.	$-\Delta G_{298}^0$ , кДж/моль	Лит.	$S_{298}^0$ , Дж/моль · К	Лит.
MgO	601,24	[4]	569,57	[4]	26,94	[4]
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2297,016	[6]	—		80,58	[6]
BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2334,17	[16]	2190,25	[16]	123,43	[16]
BaAl <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	10740,33	[16]	10151,81	[16]	376,56	[16]
BaMgAl <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	9299,99	[17]	—		338,81	[17]
BaMg <sub>3</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>25</sub>	13789,64	[17]	—		505,89	[17]

Таблица 2. Коэффициенты уравнения теплоемкости алюминатов щелочноземельных элементов

Соединение	$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2}$ , Дж/моль · К			Интервал температур, К	Лит.
	A	$b \cdot 10^3$	$-c \cdot 10^{-5}$		
MgO	48,99	3,14	11,72	298—1000	[4]
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	153,97	26,78	40,92	298—1270	[6]
BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	148,32	35,44	-29,25	298—2103	[16]
BaAl <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	738,22	70,50	-221,75	298—2148	[16]
BaMgAl <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	675,34	59,11	236,70	298—2113	[17]
BaMg <sub>3</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>25</sub>	1003,30	80,12	334,75	298—2173	[17]

и бездефектному β-оксиду алюминия. В работе [14] экспериментально доказано наличие непрерывного ряда твердых растворов между соединением BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температуре 1800 °С. В работе [15] сообщается о другом стабильное тройное соединении с общей формулой BaMg<sub>3</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub> с очень ограниченным диапазоном растворимости. Установлено, что данное соединение имеет гексагональную структуру, промежуточную между бездефектным типом β-оксида алюминия и блоками магниево-шпинели (пространственная группа R6m2), указано на инконгруэнтное поведение плавления для фазы BaMg<sub>3</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub> при температуре 1945 °С.

Для подтверждения сосуществования фаз BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> был проведен термодинамический анализ следующих взаимных реакций, описывающих фазовые взаимодействия в высокоглиноземистой области системы MgO—BaO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

- 1) BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + 5MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> =  
= BaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> + 5MgO;
- 2) BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + 6MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> =  
= BaMg<sub>3</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub> + 3MgO;
- 3) BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + 4MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> =  
= BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub> + 3MgO.

Анализ вероятности сосуществования фаз системы MgO—BaO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проводился с помощью расчета изменения величины свободной энергии Гиббса от температуры соответствующих реакций, учитывающей изменение теплоемкости соединений от температуры [4]. Термодинамическая оценка энергии Гиббса возможных сосуществующих реакций проводилась в температурном интервале 800—2000 К. Исходные термодинамические данные приведены в табл. 1 и 2.

Результаты расчета представлены в табл. 3.

Анализ полученных результатов указывают на однозначную вероятность сосуществования фаз BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> во всем исследуемом интервале температур в высокоглиноземистой области трехкомпонентной системы MgO—BaO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что не противоречит данным, полученным автором [18].

Анализ полученных результатов показывает, что цементы, содержащие в своем составе гидравлически активные алюминаты щелочноземельных элементов (CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), сосуществуют как с алюмомагнезиальной шпинелью, так и друг с другом во всем исследуемом интервале температур. Такое субсолидусное строение трех-

Таблица 3. Зависимость свободной энергии Гиббса от температуры для реакций (1)–(3)

Температура, К	Величина свободной энергии Гиббса, кДж/моль, для реакции		
	(1)	(2)	(3)
800	87,12	535,73	433,09
900	84,11	530,76	429,81
1000	81,15	525,85	426,51
1100	78,32	521,13	423,30
1200	75,69	516,70	420,24
1300	73,33	512,62	417,37
1400	71,28	508,96	414,77
1500	69,57	505,77	412,47
1600	68,25	503,10	410,49
1700	67,35	500,98	408,87
1800	66,88	499,45	407,64
1900	66,87	498,54	406,80
2000	66,35	498,27	406,40

компонентных систем является физико-химическим обоснованием разработки составов шпинельных цементов на основе алюмомагнезиальной шпинели.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Шабанова Г.Н., Тараненкова В.В., Проскурня Е.М.* и др. Бетоны полифункционального назначения на основе огнеупорных цементов // Будівельні матеріали, виробництва санітарна техніка. — Київ: Знання, 2010. — Вип. 36. — С. 26–31.
2. *Shabanova G.N., Korogodskaya A.N., Vernigora N.K.* et al. Alumina cement with spinel // 17 International Baustofftagung. 23–36 September, 2009. — Tagungsbericht. — Band 1. — Weimar, Bundesrepublik, Deutschland. — Weimar, 2009. — S. 573–578.
3. *Вернигора Н.К., Логвинов С.М., Тищенко С.В.* и др. Патент України на винахід № 80369, МПК С 04 В 35/66, С 04 В 35/18. Вогнетривка маса / заявник та патентотримач НТУ «ХПІ». — а 200605903; заявл. 29.05.2006; опубл. 10.09.2007; Бюл. № 14.
4. *Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П.* Термодинамика силикатов. — М.: Стройиздат, 1986. — 408 с.
5. *Rankin G.A., Merwin H.E.* The Ternary System  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$  // J. Amer. Chem. Soc. — 1916. — V. 38. — No 1. — Pp. 568–588.
6. *Бережной А.С.* Многокомпонентные системы окислов. — К.: Наукова думка, 1970. — 544 с.
7. *Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В.* и др. Диаграммы состояния систем тугоплавких окислов. — Л.: Наука, 1974. — 514 с.
8. *Бережной А.С.* Многокомпонентные щелочные окисные системы. — К.: Наукова думка, 1988. — 193 с.
9. *Бережной А.С., Пятак Я.Н., Пономаренко А.Д., Соболев Н.П.* Физико-химические системы тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. — К.: УМК ВО, 1992. — 172 с.
10. *Brisi C., Appendino-Montorsi A.* Ricerche sul sistema calce — ossido di bario — allumina // Ann. chimica. — V. 52, № 9–10, 1962. — P. 785–794.
11. *Aggarwal P.S., Bishui B.M., Sen S.K.* Dehydroxylation of tri-calcium aluminate hexahydrate // Centr. Glass and Ceram. Res. Inst. Bull. — 1968. — Vol. 15, N 1. — P. 1–5.
12. *Ланун В.В.* К минералогии алюино-бариевых шлаков // ДАН СССР. — 1954. — Т. 96, № 5. — С. 1037–1039.
13. *Massazza F.* Sulla preparazione di cementanti idraulici a base di alluminati di calcio e bario. Nota I. Esame allo stato solido del sistema  $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  // Ann. Chim. — 1963. — V. 53, № 7. — P. 1002–1017.
14. *Gobbels M., Kimura S., Woermann E.* The Aluminium-Rich Part of the System  $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ . Part I: Phase Relationships // J. Solid State Chem. — 1998. — V. 136, I. 2. — P. 253–257.
15. *Iyi N., Gobbels M., Kimura S.* The Aluminium-Rich Part of the System  $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ . Part II: Crystal Structure of the beta-Alumina-Related Compound,  $\text{Ba}_2\text{Mg}_6\text{Al}_{28}\text{O}_{50}$  // J. Solid State Chem. — 1998. — V. 136, I. 2. — P. 258–262.
16. *Шабанова Г.Н.* Барийсодержащие окисные системы и вяжущие материалы на их основе. — Х.: НТУ «ХПІ», 2006. — 280 с.
17. *Shukla A.* Development of a Critically Evaluated Thermodynamic Database for the Systems Containing Alkaline-Earth Oxides: Thesis ... PhD: Metallurgy. — Université de Montréal, 2012. — 349 p.
18. *Хесце Ф.* Получение и исследование вяжущих на основе алюминатов щелочноземельных элементов и шинелей: автореф. дисс. на соискание ученой степени канд. техн. наук: спец. 05.17.11 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов». — Харьков, 1982. — 19 с.